

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007923213

WPI Acc No: 1989-188325/ 198926

XRAM Acc No: C89-083246

XRPX Acc No: N89-143776

Prod'n. of conductive zinc oxide micro-powder esp. for antistatic  
membranep sensors to provide data to microprocessor to control braking  
and throttle and prevent overturn - by stirring zinc oxide, aluminium  
cpd. and ammonium carbonate in presence of micro-powder and dehydrating,  
etc.

Patent Assignee: HAKUSUI KAGAKU KOGYO (HAKU-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 1126228	A	19890518	JP 87284636	A	19871111	198926 B
JP 2583536	B2	19970219	JP 87284636	A	19871111	199712

Priority Applications (No Type Date): JP 87284636 A 19871111

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 1126228	A		8		
JP 2583536	B2	6		C01G-009/02	Previous Publ. patent JP 1126228

Abstract (Basic): JP 1126228 A

In the prodn. of conductive Zn oxide micro powder, components (I),  
(II) and (III) are stirred in an aq. dispersion system in the presence  
of an inorganic micro powder (having BET specific surface area of up to  
0.10 microns) dehydrated and heated at up to 600 deg.C in a  
nonoxidative atmos. (1) is non-conductive Zn oxide (100 wt. pts.), (II)  
is a water sol. or water dispersible Al cpd. 0.1-10 wt. pts.) in terms  
of Al oxide, (III) is more than 1 of ammonium carbonate, ammonium  
hydrogen carbonate, ammonium nitrate and urea (5-100 wt. pts.).

USE/ADVANTAGE - Conductive Zn oxide with improved dispersibility  
is produced with low cost. The obtd. particle is very fine and produces  
a clear coat. It is esp. useful for antistatic membrane for car  
windows, cathode ray tubes, etc.

Title Terms: PRODUCE; CONDUCTING; ZINC; OXIDE; MICRO; POWDER; ANTISTATIC;  
SENSE; DATA; MICROPROCESSOR; CONTROL; BRAKE; THROTTLE; PREVENT; OVERTURN;  
STIR; ZINC; OXIDE; ALUMINIUM; COMPOUND; AMMONIUM; CARBONATE; PRESENCE;  
MICRO; POWDER; DEHYDRATE

Index Terms/Additional Words: ANTISTATIC; MEMBRANE

Derwent Class: L03; X12; X25

International Patent Class (Main): C01G-009/02

International Patent Class (Additional): C01G-009/00; H01B-001/08

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L02-G07; L03-C04; L03-H05

Manual Codes (EPI/S-X): X12-D01B; X25-S

Derwent Registry Numbers: 1304-S; 1520-P; 1520-S; 1544-S



## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-126228

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)5月18日

C 01 G 9/00  
H 01 B 1/087202-4G  
8832-5E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 導電性酸化亜鉛微粉末の製造方法

⑯ 特 願 昭62-284636

⑰ 出 願 昭62(1987)11月11日

⑱ 発 明 者 河 本 信 義 大阪府四條畷市清滝新町2-205

⑲ 発 明 者 安 田 謙 一 福岡県飯塚市大字立岩1077-138

⑳ 発 明 者 矢 崎 達 雄 大阪府吹田市上山田1-7-617

㉑ 出 願 人 白水化学工業株式会社 大阪府大阪市大淀区豊崎3丁目9番7号

㉒ 代 理 人 弁理士 植木 久一 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

導電性酸化亜鉛微粉末の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1)

〔Ⅰ〕非導電性酸化亜鉛：100重量部、

〔Ⅱ〕水溶性乃至水分散性アルミニウム化合物：酸化アルミニウム換算で0.1～10重量部、

〔Ⅲ〕炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、硝酸アンモニウムおよび尿素よりなる群から選択される1種以上の化合物：5～100重量部

の三成分を、BET法により測定される比表面積が $0.10\mu\text{m}$ 以下である無機質微粉末の存在下に水分散系で攪拌処理し、脱水後非酸化性雰囲気下に600℃以下の温度で加熱処理することを特徴とする導電性酸化亜鉛微粉末の製造方法。

(2)炭酸アンモニウムおよび／または重炭酸アンモニウムは、アンモニアを含む水分散系に炭酸

ガスを吹込むことによって生成させたものである特許請求の範囲第1項に記載の製造方法。

(3)水分散系での攪拌処理を常温乃至100℃の温度で行なう特許請求の範囲第1項または第2項に記載の製造方法。

(4)アルミニウム化合物が、硫酸塩、酢酸塩、ハロゲン化物、水酸化物、硫酸塩、硝酸塩よりなる群から選択される1種以上である特許請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の製造方法。

(5)無機質微粉末がシリカ、アルミナ、チタニアおよび珪酸塩類から選択された1種以上の微粉末である特許請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の製造方法。

(6)無機質微粉末を酸化亜鉛100重量部に対し0.05～10重量部存在させる特許請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の製造方法。

(7)加熱処理を窒素、アンモニアもしくは水素雰囲気下で行なう特許請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、導電性付与成分として作用すると共に、平均粒子径が $0.10\mu\text{m}$ 以下であって乾燥膜に透明性を与えることができ、しかも分散性の優れた導電性酸化亜鉛微粉末の製造方法に関するものである。

## 〔従来の技術〕

導電性酸化亜鉛は、静電記録紙、通電感熱記録紙、放電破壊記録紙、電子写真紙等の如き様々の情報産業記録紙や塗料、接着剤、インキ、各種樹脂等における導電性顔料や帯電防止成分、更には電子写真用現像剤などとして広汎な用途を有しており、殊にこの粉末は白色であって他の着色剤により容易に着色し得るという特徴も有しているところから、工業的にも広く活用されている。

ところで導電性酸化亜鉛は、非導電性酸化亜鉛を酸化アルミニウム等によって賦活化することにより得られるが、単に非導電性酸化亜鉛と酸化アルミニウムを混合し加熱処理するだけで良導電性のものが得られるとは限らず、処理条件によって

を要するばかりでなく、粒径はせいぜい $1\sim1.3\mu\text{m}$ 程度であって透明導電膜用としての要求特性を満たすものとは言えない。

本出願人はこのような状況の下で、透明導電膜用としての特性を満たす粒度構成の導電性酸化亜鉛微粉末の製法を確立すべくかねてより研究を行っているが、かかる研究の一環として先に特開昭58-161923号公報に記載の方法を開発した。この方法は、酸化亜鉛を、賦活剤として作用するアルミニウム塩および侵食剤（崩壊剤）として作用する炭酸アンモニウム等との共存下に水分散系で処理し、脱水、乾燥後 $600\sim1000^\circ\text{C}$ で焼成するものであり、この方法によると、酸化亜鉛崩壊剤の作用によって酸化亜鉛は多孔質化すると共に微細化し、賦活剤との混合も緻密且つ均一に行なわれるところから、従来の導電性酸化亜鉛に較べるとかなり粒子径の小さいものを得ることができる。しかしながらこの方法にしても得られる導電性酸化亜鉛の粒径は、BET法により求められる比表面積径で $0.15\mu\text{m}$ 程度が限度であり、

導電率はかなり変わってくるので、導電率の向上を目的として様々の提案がなされている。たとえば特公昭55-19896号公報や同55-19897号公報には、非導電性酸化亜鉛とアルミニウム化合物を固定炭素の存在下で加熱処理する方法が開示され、また特開昭55-162477号公報には、酸化亜鉛を有機アルミニウム化合物等と共に湿式処理した後乾燥、粉碎し、最後に非酸化性雰囲気下で焼成する方法、等が開示されている。これらの方法は、導電性付与という本来の目的からすればいずれも優れた方法として評価されるが、反面粒径が大きいため透明導電膜形成用の素材としては適性を欠く。また特開昭56-69286号公報には、水溶性亜鉛塩と $\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{SnO}_2$ 等の生成源となる水溶性金属塩から炭酸アルカリを用いて共沈させ、次いで非酸化性雰囲気下で焼成することにより微粉末状の導電性酸化亜鉛を製造する方法が開示されている。しかしながらこの方法は $\text{ZnCl}_2$ 等の塩を用いた場合の $\text{Cl}^-$ イオン等の除去が煩雑で手数

透明導電膜用としての特性を完全に満たすものとは言えない。

即ち顔料充填系で透明性を得る為の手段としては、顔料の粒子径を可視光線よりも小さくするか、あるいは塗料等ではビヒクル成分である樹脂との屈折率の差をできるだけ小さくすることが必要とされており、顔料自体の特性としては粒子径を比表面積径（以下、特記しない限りBET法により求められる値を意味する）で $0.10\mu\text{m}$ 以下とすることにより透明性付与の目的は達成されるが、現在のところその様な微細粒度構成の導電性酸化亜鉛は得られていない。

このようなところから、透明性の要求される導電性粉末としては、 $0.10\mu\text{m}$ 以下の比表面積径の微粉末として得ることのできる $\text{SnO}_2$ 系導電粉末や $\text{In}_2\text{O}_3$ 系導電粉末が常用されているが、いずれも非常に高価であって経済性や汎用性に問題があり、しかも前者は青味を帯びているばかりでなく塗膜中に混在させたときに紫外線等の作用で更に着色し易いといった問題がある。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明はこの様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、工業的に安価に入手し得る酸化亜鉛を主原料として、微細且つ安定で導電性及び分散性に優れしかも被膜に透明性を与えることのできる様な導電性酸化亜鉛微粉末の製造方法を提供しようとするものである。

## 〔問題点を解決するための手段〕

上記の目的を達成することのできた本発明に係る製造方法の構成は、

〔Ⅰ〕非導電性酸化亜鉛：100重量部、

〔Ⅱ〕水溶性乃至水分散性アルミニウム化合物：酸化アルミニウム換算で0.1～10重量部、

〔Ⅲ〕炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、硝酸、アンモニウムおよび尿素よりなる群から選択される1種以上の化合物：5～100重量部

の三成分を、比表面積径が $0.10\mu\text{m}$ 以下である無機質微粉末の存在下に水分散系で攪拌処理し、脱

径にして $0.01\mu\text{m}$ 程度以下の微粒子となる。この微粒子状酸化亜鉛はもはや六方晶系の回折特性を示さず、非晶質状のものとなる。このものは非常に微細で表面活性の高いものであり、この存在系に導電性賦活剤としてアルミニウム化合物〔Ⅱ〕を共存させておくとこれらが粒子表面に付着し、その後の乾燥乃至焼成工程でアルミニウムの一部が酸化亜鉛の結晶格子内へ取り込まれ、全体として導電性を示す様になるものと考えられている。

そして上記の様な目的で使用される崩壊剤〔Ⅲ〕としては炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、硝酸アンモニウムから選択されるアンモニウム塩、あるいは加温することによりアンモニアを生成する尿素が挙げられ、これらは濾過、乾燥乃至加熱処理工程で除去されるので、最終製品の導電性等には殆んど影響を与えない。該崩壊剤〔Ⅲ〕の上記添加目的を有効に達成するための添加量は、酸化亜鉛100重量部に対して5～100重量部、より好ましくは10～50重量部であり、5重量部未満では結晶の崩壊が不十分で

水後非酸化性雰囲気下に $600^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で加熱処理するところに要旨を有するものである。

## 〔作用〕

本発明に係る製造方法は、前記特開昭58-161923号公報に開示した様に、〔Ⅰ〕フランス法やアメリカ法等によって製造された酸化亜鉛を、〔Ⅱ〕水溶性乃至水分散性（以下単に水溶性ということがある）アルミニウム化合物および〔Ⅲ〕炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、尿素よりなる群から選択される侵食剤（崩壊剤）の1種又は2種以上の共存下に水分散系で攪拌処理し、脱水後加熱処理する方法を基本とするものであり、この方法をより詳細に説明すると次の通りである。

即ちフランス法等によって得られる非導電性酸化亜鉛〔Ⅰ〕の粒度構成は一般に $0.2\sim0.8\mu\text{m}$ 程度であり、X線回折によると六方晶系の回折図を示すが、この非導電性酸化亜鉛〔Ⅰ〕を炭酸アンモニウム等の崩壊剤〔Ⅲ〕と共に水分散系で処理すると六方晶系の結晶構造がくずれ、比表面積

微細化の目的が達成されず、またそれらの結晶崩壊作用は100重量部で飽和するのでそれ以上の添加は全く無駄である。

尚上記崩壊剤のうち炭酸アンモニウムや重炭酸アンモニウムは、水分散系にアンモニアと炭酸ガスを吹込むことによってその場で生成させることもできる。

また導電性賦活剤として用いられる水溶性アルミニウム化合物〔Ⅱ〕は、前述の如く酸化亜鉛に導電性を付与する為のものであり、水系で微細な酸化亜鉛に万遍無く均一に分布し得る様、たとえば硫酸塩、酢酸塩、ハロゲン化物、水酸化物、硫酸塩、硝酸塩の様な水溶性乃至水分散性のものが選択して使用される。そしてこれらの水溶性アルミニウム化合物のうち水酸化物を除くものは、処理系内へ添加される前記炭酸アンモニウム等の一部により中和され、水酸化物を生成して酸化亜鉛スラリー内へ均一に混入し、また水酸化物を用いた場合はそれ自身が微細な粒状物として水系内へ均一に分布し、その後の乾燥・焼成工程で酸化ア

ルミニウムとなって酸化亜鉛微粉末中へ万遍無く分布して導電性を与える。最終製品に満足のいく導電性を付与する為には、アルミニウム化合物を酸化アルミニウム換算で酸化亜鉛100重量部に対し0.1~10重量部、より好ましくは0.5~5重量部添加しなければならず、0.1重量部未満では導電性不足となり、一方10重量部を超えても導電性はそれ以上改善されず、場合によっては最終の焼成粉末が着色したり顔料としての特性に悪影響が表われることがある。

ところで先の公開公報に開示した方法では、上記の〔Ⅰ〕非導電性酸化亜鉛、〔Ⅱ〕水分散性アルミニウム化合物(賦活剤)及び〔Ⅲ〕炭酸アルミニウム等の崩壊剤の三者を、水分散系で常温~100℃程度(但し崩壊剤として尿素を用いた場合は分解促進のため80~100℃に加温)で30分~90分程度攪拌処理し、脱水、乾燥後非酸化性雰囲気下に600~1000℃程度で焼成を行なって導電性酸化亜鉛微粉末を得るものであり、崩壊剤の添加効果が有効に発揮される結果、従来

で以下に抑えてやれば、脱水・乾燥乃至熱処理時における導電性酸化亜鉛微粒子同士の凝集が阻止され、0.10 $\mu$ m以下の非常に微細なものとなることが明らかとなった。

無機質微粉末の共存によって酸化亜鉛粒子の凝集が阻止される理由については完全に解明し得た訳ではないが、無機質微粉末が酸化亜鉛粒子の間に介在することによって酸化亜鉛粒子同士の凝集付着が抑えられ、加熱処理温度を600℃以下に抑えたことによる効果とも相まって粒成長が抑制されたものと推定している。こうした凝集防止効果を発揮する無機質微粉末の具体例としてはシリカ、アルミナ、チタニア等の酸化物微粉末や各種珪酸塩微粉末等が挙げられ、たとえばコロイダルシリカやアルミナゾルの様に粒径が小さいものほど優れた凝集阻止効果を発揮する。尚こられの無機質微粉末自身の体積抵抗率は $10^{10}\Omega\text{cm}$ 以上であって導電性に良い影響を及ぼし得る様なものではなく、しかも600℃以下の温度では酸化亜鉛と反応して導電性を高めるといった作用も有して

の導電性酸化亜鉛粉末に比べると微細なものを得ることができる。

しかしその後更に研究を進めるうち、上記の方法では崩壊剤により折角微細化した酸化亜鉛が最終の乾燥乃至焼成工程で再び凝集若しくは焼結するため、結局のところ焼成物の粒径は原料として用いた非導電性酸化亜鉛粉末の粒径(0.2~0.8 $\mu$ m)付近まで戻り、透明性を発揮し得る様な粒度構成のものを得ることはできなかった。

即ち透明性を確保し得る粉末の粒径は前述の如く可視光線の波長よりも小さい0.10 $\mu$ m程度以下のものであるから、こうした要求を満たすには、乾燥・焼成時の凝集もしくは焼結を阻止する必要がある。

そこで上記の様な観点から更に研究を重ねた結果、〔Ⅰ〕非導電性酸化亜鉛、〔Ⅱ〕賦活剤(水溶性アルミニウム化合物)及び〔Ⅲ〕崩壊剤の三成分を水分散系で攪拌処理する際に、該水分散系に比表面積が0.10 $\mu$ m以下である無機質微粉末を共存せしめ、且つ脱水後の熱処理温度を600

おらず、これらは専ら凝集防止剤としての機能を果たすものである。該無機質微粉末の添加効果は、特にコロイダルシリカの様に粒径の非常に小さいものであれば極く微量で発揮されるので明確な下限値を定めることはできないが、市販のコロイダルシリカを基準にすれば、酸化亜鉛100重量部に対して0.05重量部以上、より好ましくは0.1重量部以上添加することにより目的を果たすことができる。一方、無機質微粉末の添加量が多過ぎると導電性に悪影響が現われてくるので、添加量は酸化亜鉛100重量部に対して10重量部以下、より好ましくは5重量部以下に抑えるべきである。

また仮に過量の無機質微粉末を添加した場合であっても、加熱処理温度が600℃を超えると酸化亜鉛微粒子同士の融着等によって二次凝集が起こって粒子が粗大化するので、加熱処理は600℃以下で行なわれなければならない。加熱処理温度の下限は特に規定していないが、完全乾燥乃至焼成という本来の目的を果たすためには200℃

以上、より確実なのは300℃以上である。

尚該加熱処理のもう一つの重要な役割りは、賦活剤添加による導電性を発現させるところにあり、その為には加熱処理を非酸化性雰囲気（具体的には水素、窒素、アンモニア等のガス雰囲気）で行なわれなければならない、酸化性雰囲気で加熱処理を行なったのではたとえ適量の賦活剤を添加したとしても導電性を与えることはできない。

以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はもとより下記の実施例によって制限を受けるものではない。

#### 〔実施例〕

下記第1表に示す原料配合量に準じて、所定量の崩壊剤を500ccの水に溶解し、別に水50ccに賦活剤を溶解した溶液を上記崩壊剤含有水溶液に加えて混合する。この混合液を別途調製したフランス法亜鉛華（平均比表面積径：0.3 μm）100gの水200cc分散液に投入し、60～90℃に昇温した後所定量の無機質微粉末を加えて同温度で1時間攪拌する。攪拌終了後濾過・水

洗し、乾燥後、水素、窒素またはアンモニアガス雰囲気中200～900℃で30分～2時間加熱処理し、導電性の酸化亜鉛微粉末を得た。

処理条件等を第1表に、また得られた酸化亜鉛微粉末の比表面積等を第2表に夫々一括して示す。

尚第1表に示した各配合原料の詳細、並びに第2表に示した比表面積等の測定法は下記の通りである。

#### （崩壊剤）

重炭酸アンモニウム：日産化学社製、工業用

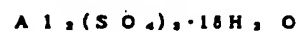
炭酸アンモニウム：和光純薬社製、試薬1級

尿素：米山薬品社製、試薬1級

硝酸アンモニウム：米山薬品社製、試薬1級

#### （賦活剤）

硫酸アルミニウム：米山薬品社製、



塩化アルミニウム：米山薬品社製、



硝酸アンモニウム：岸田化学社製、



#### （無機質微粉末）

アエロジル200：日本アエロジル社製、



比表面積 200 m<sup>2</sup>/g

比表面積径 0.03 μm

アエロジルP25：日本アエロジル社製、



比表面積 50 m<sup>2</sup>/g

比表面積径 0.03 μm

アエロジルC：日本アエロジル社製、



比表面積 100 m<sup>2</sup>/g

比表面積径 0.02 μm

ニップシールVN-3：日本シリカ社製、



比表面積 200 m<sup>2</sup>/g

比表面積径 0.015 μm

アルミナゾル-200：日産化学社製、



平均粒径 10 m μ

スノーテックス-O：日産化学社製、

SiO<sub>2</sub>として20%

粒径 10～20 m μ

ラボナイドRD：日本シリカ社製、合成ナト

リウム・マグネシウム・

リチウム

珪酸塩（SiO<sub>2</sub>：59.5

%、MgO：27.3%、

Li<sub>2</sub>O：0.8%、

Na<sub>2</sub>O：3.8%、

構造水：8.1%）、

比表面積 270 m<sup>2</sup>/g

比表面積径 約0.01 μm

#### （体積抵抗率）

加熱処理を終えた各試料粉末10gを、内面にテフロン加工を施した内径25mmの内筒へ装入して100kg/cm<sup>2</sup>に加圧し（充填率20%）、横河電気製作所製の3223型テスターで体積抵抗率（Ωcm）を測定した。

(比表面積)

栗田化学機械社製の迅速面積測定装置 SA-1000 を用いて各供試粉末の比表面積 ( $S_g$ :  $m^2/g$ ) を測定し、該測定値と供試粉末の真比重 ( $\rho$ : ZnO では 5.6) より次式によって比表面積 ( $d$ :  $\mu m$ ) を求めた。

$$d = \frac{6}{\rho \times S_g}$$

(分散性)

供試粉末 20 g を水 300 cc 中に投入してホモジナイザーにより均一に分散し、これを 300 cc の沈降管に入れて静置し 24 時間後における上方清澄部の体積 ( $cm^3$ ) を測定し、塗料等に配合した場合の分散性を評価した。

(以下余白)



第 1 表 (1)

実験 No.	非導電性酸化亜鉛	侵蝕剤 (崩壊剤)	賦活剤 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 換算量)	無機質微粉末	攪拌処理条件		加熱処理条件			備考
					℃	分	雰囲気	温度 (℃)	時間 (分)	
1	フランス法 (0.3 $\mu m$ ) 100 g	重炭酸アンモニウム, 35 g	硫酸アルミニウム, 5 g	アエロジル 200, 1 g	80	60	水素	200	120	実施例
2	フランス法 (0.3 $\mu m$ ) 100 g	重炭酸アンモニウム, 35 g	硫酸アルミニウム, 5 g	アエロジル 200, 1 g	80	60	水素	300	30	実施例
3	フランス法 (0.3 $\mu m$ ) 100 g	重炭酸アンモニウム, 35 g	硫酸アルミニウム, 5 g	アエロジル 200, 1 g	80	80	水素	400	60	実施例
4	フランス法 (0.3 $\mu m$ ) 100 g	重炭酸アンモニウム, 35 g	硫酸アルミニウム, 5 g	アエロジル 200, 1 g	80	60	水素	500	60	実施例
5	フランス法 (0.3 $\mu m$ ) 100 g	重炭酸アンモニウム, 35 g	硫酸アルミニウム, 5 g	アエロジル 200, 1 g	80	60	水素	600	60	実施例
6	フランス法 (0.3 $\mu m$ ) 100 g	重炭酸アンモニウム, 35 g	硫酸アルミニウム, 5 g	アエロジル 200, 1 g	60	60	水素	700	30	比較例
7	フランス法 (0.3 $\mu m$ ) 100 g	重炭酸アンモニウム, 35 g	硫酸アルミニウム, 5 g	アエロジル 200, 1 g	80	60	水素	900	15	比較例
8	フランス法 (0.3 $\mu m$ ) 100 g	重炭酸アンモニウム, 35 g	硫酸アルミニウム, 5 g	アエロジル 200, 0.05 g	80	80	水素	350	60	実施例
9	フランス法 (0.3 $\mu m$ ) 100 g	重炭酸アンモニウム, 35 g	硫酸アルミニウム, 5 g	アエロジル 200, 3 g	80	60	水素	350	60	実施例
10	フランス法 (0.3 $\mu m$ ) 100 g	重炭酸アンモニウム, 35 g	硫酸アルミニウム, 5 g	アエロジル 200, 7 g	80	60	水素	350	60	実施例
11	フランス法 (0.3 $\mu m$ ) 100 g	2% アンモニア水分散、 CO <sub>2</sub> ガス 0.3 L/分を 1 時 間吹込み	硫酸アルミニウム, 5 g	アエロジル 200, 1 g	80	80	アンモニア	350	60	実施例

第 1 表 (2)

実験 No.	非導電性酸化亜鉛	侵蝕剤 (崩壊剤)	試活剤 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 換算量)	無機質微粉末	度押処理条件		加熱処理条件			備 考
					℃	分	雰囲気	温度 (℃)	時間 (分)	
12	フランス法(0.3 $\mu$ m) 100g	尿素, 100g	硫酸アルミニウム, 5g	アエロジル 200, 1g	80	60	水素	350	60	実施例
13	フランス法(0.3 $\mu$ m) 100g	硝酸アンモニウム, 100g	硝酸アルミニウム, 5g	アエロジル 200, 1g	80	60	水素	350	60	実施例
14	フランス法(0.3 $\mu$ m) 100g	炭酸アンモニウム, 100g	硝酸アルミニウム, 5g	アエロジル 200, 1g	80	60	水素	350	60	実施例
15	フランス法(0.3 $\mu$ m) 100g	炭酸アンモニウム, 100g	塩化アルミニウム, 4g	アエロジルP-25, 1g	80	60	水素	350	60	実施例
16	フランス法(0.3 $\mu$ m) 100g	炭酸アンモニウム, 100g	硝酸アルミニウム, 5g	アエロジルC, 1g	80	60	水素	350	60	実施例
17	フランス法(0.3 $\mu$ m) 100g	炭酸アンモニウム, 100g	硝酸アルミニウム, 5g	ニップシールVN-3, 1g	80	60	窒素	400	60	実施例
18	フランス法(0.3 $\mu$ m) 100g	炭酸アンモニウム, 100g	硝酸アルミニウム, 5g	アルミナゾル, 10g	80	60	窒素	400	60	実施例
19	フランス法(0.3 $\mu$ m) 100g	炭酸アンモニウム, 100g	硝酸アルミニウム, 5g	シリカゾル, 10g	80	60	窒素	400	60	実施例
20	フランス法(0.3 $\mu$ m) 100g	炭酸アンモニウム, 100g	硝酸アルミニウム, 5g	ラボナイト, 0.05g	80	60	窒素	400	60	実施例
21	フランス法(0.3 $\mu$ m) 100g	炭酸アンモニウム, 35g	硫酸アルミニウム, 5g	—	80	60	水素	350	60	比較例
22	フランス法(0.3 $\mu$ m) 100g	炭酸アンモニウム, 35g	硫酸アルミニウム, 5g	—	80	60	水素	800	60	比較例

第 2 表

実験 No.	導電性酸化亜鉛特性			備 考
	体積抵抗率 ( $\Omega$ cm)	比表面積径 ( $\mu$ m)	分散性	
1	$6.4 \times 10^3$	0.012	1	実施例
2	233	0.017	1	〃
3	95	0.024	3	〃
4	100	0.07	2	〃
5	50	0.08	3	〃
6	50	0.14	10	比較例
7	20	0.74	15	〃
8	35	0.021	2	実施例
9	150	0.015	2	〃
10	600	0.010	3	〃
11	200	0.019	2	〃
12	300	0.021	1	〃
13	500	0.016	2	〃
14	100	0.019	3	〃
15	50	0.025	2	〃
16	45	0.018	1	〃
17	150	0.027	3	〃
18	200	0.024	2	〃
19	250	0.020	2	〃
20	300	0.019	2	〃
21	500	0.13	13	比較例
22	30	0.20	20	〃

第 1, 2 表からも明らかである様に、本発明の規定要件を満たす実施例 (No. 1 ~ 5, 8 ~ 20) で得た導電性酸化亜鉛粉末の比表面積径はどれも 0.10 $\mu$ m 以下であって非常に微細なものであり、分散性も良好である。

これに対し実験 No. 6, 7 は、崩壊剤や無機質微粉末の配合量等は適正であるものの、加熱処理条件が 600℃ を超える比較例であり、加熱処理工程で微粉末同士の凝集もしくは融着が起こり粗粒化している。また加熱処理温度が高くなるほど粗粒化の進行は著しくなる傾向が端的に表われている。

また実験 No. 21, 22 は凝集防止用の無機質微粉末の添加を省略した比較例であり、何れの場合も導電性酸化亜鉛微粉末の比表面積径は目標値の 0.10 $\mu$ m を超えている。

#### 参考例

上記実験 No. 3 で得た導電性酸化亜鉛微粉末 (比表面積径: 0.024 $\mu$ m) と市販の導電性酸化亜鉛粉末 (比表面積径: 0.3 $\mu$ m) を、夫々アク

リル樹脂系被膜形成組成物（三菱レーヨン社製商品名：LR-472）中に固形分換算で40重量%となる様に添加し、ホモジサイザーで十分に混合した後ポリエステルフィルム上に塗布した（膜厚：約10 $\mu$ m）。乾燥後被膜の表面抵抗および透明性を比較したところ、表面抵抗は何れも10<sup>8</sup>Ωcmで差は認められなかったが、透明性については、市販品を用いたものは白色不透明であるのに対し、実験No.3の導電性酸化亜鉛微粉末を用いたものは透明であった。

#### 〔発明の効果〕

本発明は以上の様に構成されており、酸化亜鉛結晶崩壊剤の作用による微細化および無機質微粉末の併用と加熱処理温度の特定による凝集防止効果の相加的乃至相乗的作用によって、比表面積径が0.10 $\mu$ m以下と非常に微細で被膜に透明性を与えることができ、且つ分散性の優れた導電性酸化亜鉛粉末を安価に提供し得ることになった。

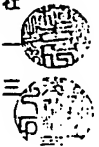
従ってこの導電性酸化亜鉛微粉末は、クリーン・ルーム、自動車や車輛等の窓、ブラウン管な

どの静電防止膜、コンピュータをはじめとする様々の電子機器、CRTディスプレイ等の各種タッチパネル、ELパネル、液晶セル等の表面に形成される静電防止膜への導電性付与成分として活用し得るほか、透明静電記録紙の如き様々の情報産業記録紙や磁気テープ等の導電性付与材、電子写真用現像材、帯電防止材、更には塗料、プラスチック、接着剤、インキ、繊維等への導電性もしくは帯電防止性付与成分として利用することができる。

出願人 白水化学工業株式会社

代理人 弁理士 植木 久

代理人 弁理士 浅草 栄



#### 手続補正書

（自発）

昭和63年 2月15日

特許庁長官 小 川 邦 夫 殿

#### 1. 事件の表示

昭和62年特許願第284636号

#### 2. 発明の名称

導電性酸化亜鉛微粉末の製造方法

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市大淀区森崎3丁目9番7号  
白水化学工業株式会社  
代表者 奥 野 殿

#### 4. 代理人

住 所 大阪市北区堂島2丁目3番7号 シンコービル407

氏 名 (7540) 弁理士 植木 久 (他1名)  
電話 (06) 343-2325

#### 5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

#### 6. 補正の内容

別紙「正誤表」の通り訂正します。

#### 正 誤 表

頁	行	誤	正
15	8	できない。	できない。 しかも酸化亜鉛は本来紫外線領域である350~400nm付近の光に対して吸収帯を有しているが、本発明の導電性酸化亜鉛もその例外ではなく紫外線領域に吸収帯を有しており、紫外線遮蔽材としての作用も併せ有している。
27	10	できる。	できるほか、紫外線遮蔽効果を活用することにより、ショーウィンド用等のガラスや透明プラスチック材中に紫外線カット材として混入したり、あるいは様々の樹脂成形体の表面被覆剤として使用し樹脂自体の劣化抑制を図ることもできる。

